

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11045712 A**

(43) Date of publication of application: **16.02.99**

(51) Int. Cl

H01M 4/58
C01G 19/00
H01M 4/02
H01M 10/40

(21) Application number: **10115594**

(22) Date of filing: **24.04.98**

(30) Priority: **28.05.97 JP 09138869**

(71) Applicant: **SEIMI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **NOSHIRO MAKOTO**
KUMAI SEISAKU
FUJIE YOSHIKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide battery performance which has a high discharge potential, a large discharge capacity, and is excellent in safety and cycle characteristics, by constituting negative electrode active material with a compound oxide which contains Sn, Zn, and P.

SOLUTION: Composition ratio of Zn and P to Sn is important to provide noncrystalline compound oxide containing Sn, Zn, and P, and this is compound oxide represented by a formula $\text{SnZn}_h\text{PiO}_j$ (where, $0.012 \leq h \leq 21.0$, $0.12 \leq i \leq 22.0$, $2.02 \leq j \leq 25.0$). In order to provide further noncrystallization, it is more preferably $0.022 \leq h \leq 20.2$, $0.252 \leq i \leq 21.5$, $2.02 \leq j \leq 24.0$. In negative electrode active material,

preferably in respect of noncrystallization, component other than Sn, Zn, P, or O is at least one kind selected in a group of F, Al, Cu, Ni, Mn, Co, Fe, Bi, Sb, Cr, Ti, Zr, In, and Ga. Total amount of these components is preferably not more than 20 atom% to Sn, more preferably not more than 10 atom%.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-45712

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 19/00

H 0 1 M 4/02

10/40

F I

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 19/00

H 0 1 M 4/02

10/40

A

D

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-115594

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月24日

(31) 優先権主張番号 特願平9-138869

(32) 優先日 平 9 (1997) 5月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000108030

セイミケミカル株式会社

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3丁目 2番10号

(72) 発明者 能代 誠

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3丁目 2番10号

セイミケミカル株式会社内

(72) 発明者 熊井 清作

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3丁目 2番10号

セイミケミカル株式会社内

(72) 発明者 藤江 良紀

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 3丁目 2番10号

セイミケミカル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安全性に優れ、放電電位が高く、放電容量が大きく、かつサイクル特性に優れる非水電解液二次電池の提供。

【解決手段】 正極、負極、及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池において、前記負極の活物質が S n、Z n、及び P を含む複合酸化物である非水電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、負極、及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池において、前記負極の活物質がSn、Zn、及びPを含む複合酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】前記複合酸化物は非晶質である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】負極の活物質が、式1で示される複合酸化物である請求項1又は2記載の非水電解液二次電池。

$\text{SnZn}_h\text{P}_i\text{O}_j$ ・・・式1

(ただし、式1において、 $0.01 \leq h \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq i \leq 2.0$ 、 $2.0 \leq j \leq 5.0$ である。)

【請求項4】負極の活物質が、F、Al、Cu、Ni、Mn、Co、Fe、Bi、Sb、Cr、Ti、Zr、In及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種を含量でSnに対して20原子%以下含む請求項1、2又は3記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放電電位、放電容量及び充放電サイクル寿命等の充放電特性に優れ、かつ安全性の高い負極活物質を用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池用負極活物質としては、リチウム二次電池の商品化当初から検討されたリチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、発火する危険性があった。

【0003】これに対し、安全性を高めるために実用化されたのが、リチウムを吸蔵、放出できる焼成炭素質材料である。しかし、このような炭素質材料も、それ自体が導電性を有するので、過充電や急速充電した場合、炭素質材料の上に樹枝状のリチウム金属が析出する危険性があった。現状での対策としては、充電器の工夫や過充電を防ぐシステムが導入されているが、そのため本来炭素質材料が有する充放電容量が制限されてきた。また、炭素質材料は密度が小さいため、単位体積あたりの容量が小さい欠点がある。

【0004】これに対し、高度に安全性が配慮され、かつ高放電電位、高放電容量を有する非水電解液二次電池を実用化するための負極活物質の検討が数多くなされてきた。最近では、負極材料としてSn酸化物及びSnを含む複合酸化物が提案されている（特開平6-338325、特開平7-122274、特開平7-288123、特開平8-138653、特開平8-203527）。しかし、これらの酸化物、複合酸化物系材料を負極活物質として使用した場合でも、サイクル特性は充分なものではなく、充放電サイクル特性がさらに優れ、より高放電電位、より高放電容量を有する非水電解液二次

電池を得るための負極活物質材料が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、負極活物質を検討することにより、安全性が高く、高放電電位、高放電容量を有し、かつサイクル特性が優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極、負極、及びリチウム塩を含む非水電解液からなる非水電解液二次電池において、前記負極の活物質がSn、Zn、及びPを含む複合酸化物であることを特徴とする非水電解液二次電池を提供する。

【0007】本発明者らは非水電解液二次電池の負極活物質材料を鋭意検討した結果、負極活物質材料のSnとPの複合酸化物に対して、Znを加えることが、二次電池のサイクル特性を向上させ、高性能化をはかるうえで顕著な効果があることを見出した。

【0008】理由は明確ではないが、SnとPの複合酸化物において吸蔵、放出可能なリチウムの量が8当量であるのに対し、この複合酸化物にZnを加えることにより、吸蔵、放出可能なリチウムの量が10当量程度まで増加し、その結果二次電池の容量が増大し、性能が高まると考えられる。また、Znを加えることによりSnとPの複合酸化物の構造がリチウムを吸蔵した状態で安定化し、その結果としてサイクル特性が改良されることが考えられる。なお、本明細書においてSnとPの複合酸化物にA当量のリチウムが吸蔵されるとは、該複合酸化物中のSn1原子に対して吸蔵されるリチウム原子の数がAであることを示し、例えばSnZn_hP_iO_jにおいてはLi_ASnZn_hP_iO_jとなることをいう。

【0009】本発明で用いるSn、Zn、及びPを含む複合酸化物は、非水電解液二次電池用負極活物質として用いたときに高性能かつ高持続性を発現するためには非晶質であることが好ましい。ここでいう非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折において、少量の結晶性のピークを有してもよいが、全体としては2 θ 値で20~70度の範囲の全域でブロードな散乱帯を与える物質をいう。

【0010】また、本発明におけるSn、Zn、及びPを含む複合酸化物は、2 θ 値が5~30度の範囲内に結晶性のピークを有してもよいが、そのピーク強度としては2 θ 値で20~40度の領域のブロードな散乱帯の山の頂点の強度の3倍以下であることが好ましい。

【0011】本発明におけるSn、Zn、及びPを含む複合酸化物の合成において、主原料としてはSn、Zn、Pそれぞれの酸化物を用いることが好ましい。ここでいう原料の酸化物には、化学処理や加熱処理等により酸化物となる化合物、例えば水酸化物や炭酸塩、硝酸塩等の塩を含む。

【0012】原料となるSn化合物としては、SnO、

SnO_2 、 Sn 水酸化物、及び熱分解により酸化物となる Sn 化合物は基本的にいずれも使用でき、例えば Sn の炭酸塩、硝酸塩、有機塩、ハロゲン塩等が挙げられ、具体的には炭酸スズ、シュウ酸スズが挙げられる。原料となる Sn 化合物の Sn の価数は、得られる複合酸化物の非晶質化及び構造の安定性の点から、2価であることが好ましく、特に SnO が好ましい。

【0013】本発明において、 Zn は非晶質化を促進させるものである。原料となる Zn 化合物としては、酸化物、水酸化物、及び熱分解により酸化亜鉛となる化合物は基本的にはいずれも使用でき、例えば炭酸亜鉛、シュウ酸亜鉛を挙げられる。なかでも酸化亜鉛が特に好ましい。原料となる P 化合物としては、例えば五酸化リン、五塩化リン、正リン酸等が挙げられる。

【0014】本発明において、 Sn 、 Zn 、及び P を含む複合酸化物を非晶質とするためには、 Sn に対する Zn 、 P の組成比が重要であり、式1で表されることが好ましい。

$\text{SnZn}_h\text{P}_i\text{O}_j$ ・・・式1

ただし、式1において、 $0.01 \leq h \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq i \leq 2.0$ 、 $2.0 \leq j \leq 5.0$ である。非晶質化を進めるためには、式1において $0.02 \leq h \leq 0.2$ 、 $0.25 \leq i \leq 1.5$ 、 $2.0 \leq j \leq 4.0$ であることがより好ましい。

【0015】また、本発明における負極活物質は、 Sn 、 Zn 、 P 、 O のみからなる複合酸化物でもよいが、 Sn 、 Zn 、 P 、 O 以外の成分を Sn に対して20原子%以下含んでもよい。 Sn 、 Zn 、 P 、 O 以外の成分としては、 F 、 Al 、 Cu 、 Ni 、 Mn 、 Co 、 Fe 、 Bi 、 Sb 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、 In 及び Ga からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが非晶質化の観点から好ましい。これらの成分は、含量で Sn に対して20原子%以下であることが好ましく、10原子%以下であるとより好ましい。

【0016】 Al 、 Cu 、 Ni 、 Mn 、 Co 、 Fe 、 Bi 、 Sb 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、 In 及び Ga の原料としては、金属酸化物のほかに、炭酸塩、ハロゲン塩、有機塩等化学処理、熱処理により、酸化物に変換できる化合物がいずれも使用できる。また、 F の場合は、フッ化スズの使用が好ましい。

【0017】本発明で用いる Sn 、 Zn 、及び P を含む複合酸化物は、原料を混合した後乾燥し、その後熔融焼成して得ることが好ましい。原料の混合については、水に分散させて湿式混合することもできるし、すべての原料が固体の場合にはそのままジェットミルや回転式攪拌器によって混合してもよい。湿式混合した場合、乾燥は常圧又は減圧下にて加熱処理により行う。また熔融炉を用いて乾燥、焼成を順次行うこともできる。

【0018】熔融焼成条件としては、焼成温度が $800 \sim 1500^\circ\text{C}$ であることが好ましい。焼成の雰囲気は、

空気雰囲気でも窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気でもよいが、不活性雰囲気の方が Sn が2価の状態に保たれやすいので好ましい。熔融焼成物は、水破するか又は水冷したローラ上に流し急速冷却することにより、フレーク状の非晶質の複合酸化物となる。これをボールミル等の粉碎器を用いて、平均粒径が数十 μm から数 μm 程度となるまで粉碎し、さらに適宜分級して使用する。また、粉碎物の形状はそろっていることが好ましく、球状であるとより好ましく、集電体上に塗工するときに均一に塗工でき、また電池性能が安定する。

【0019】本発明の非水電解液二次電池において使用する正極活物質としては、リチウム含有金属酸化物が好ましく、 Li_xCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ （ただし、 $0.7 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.7 \leq y \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq a \leq 0.9$ ）等が挙げられる。

【0020】本発明の非水電解液二次電池に用いられる正極及び負極は、正極合剤又は負極合剤を集電体上に塗設、又はペレット状に成形して作ることができる。この際、負極材料として、本発明の Sn 、 Zn 、及び P を含む複合酸化物に従来使用されてきた種々の炭素材料、例えばコークス、樹脂焼成体、黒鉛、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ等を一部含むことができる。さらに正極合剤又は負極合剤には、それぞれ正極活物質又は負極活物質の他に、それぞれ導電剤、結着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。

【0021】本発明で用いる負極活物質は、電池として組み立てる前にあらかじめ Li を吸蔵することができる。具体的には、リチウム金属、リチウム合金（ Li-Al 等）、リチウム化合物（ n -ブチルリチウム等）と化学的、電気化学的に反応させることにより吸蔵できる。好ましくは、金属リチウムを電池で使用する電解液の存在下で、混練又は圧着させる方法である。吸蔵量としては、負極材料中の Sn に対し、1~12当量程度まで吸蔵できるが、1~6当量が好ましい。

【0022】本発明で使用する正極及び負極の導電剤としてグラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック等が使用できる。本発明で使用する正極及び負極の結着剤として、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）、ポリフッ化ビニリデン、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体等が使用できる。

【0023】本発明において、正極の集電体としてはアルミニウム、ニッケル、チタン等が使用でき、負極の集電体としては銅、ニッケル、金等が使用できる。正極と負極の間に介装させるセパレータとしては、ポリオレフィン系材料が好ましく使用でき、具体的にはポリプロピレン、ポリエチレンの多孔質フィルムが好ましく使用で

きる。

【0024】本発明における非水電解液は、溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン等が使用できる。また、電解質としては LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3CO_2 等が使用できる。

【0025】

【実施例】以下に、本発明の実施例及び比較例を挙げるが、本発明は実施例に限定されない。なお、以下の各例においては、相対する電極の活物質として Li 金属を使用するため、電位の関係から本発明における負極活物質を正極活物質として使用した。充放電特性についての活物質の性能の相対評価は、その放電容量とサイクル特性について評価した。

【0026】【例1（実施例）】攪拌器を備えた1リットル容量のガラス製3ツ口フラスコに SnO を310.6g、 ZnO を15.2g、純水を300g入れ、室温で攪拌しながら正リン酸283.0gを1時間かけて滴下した。得られたスラリーを120℃で乾燥し、原料混合物を得た。この原料混合物を石英るつぼに入れ、アルゴン雰囲気中で1000～1100℃で1時間熔融焼成し、熔融液を水冷された回転式のローラ上に流していくことにより、フレーク状の非晶質化合物を得た。この化合物の組成は $\text{SnP}_{1.06}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_{3.8}$ であった。これをボールミルで粗粉砕した後、続いてジェットミルで粉砕して平均粒径5μmの微粉とした。

【0027】上記の微粉、アセチレンブラック、及びPTFEを80/16/4の重量比で混合した。この混合物をローラプレスによりシート状に成形し、減圧下200℃で熱処理し、シート（厚さ0.2mm）を直径12.7mmに打ち抜いて、電極とした。

【0028】得られた電極を正極として用い、負極にリチウム箔を用い、電解液としてはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（重量比で1/1）に1mol/lの LiPF_6 を溶解した溶液を用いて密閉加圧式二電極セル（J. Electrochem. Soc., 136, 3169（1989）に記載の方法に準拠）を組み立て、充放電試験を行った。放電カット電圧は0.02V、充電電圧は2.5Vとした。20サイクル後、20サイクル後、及び100サイクル後の *

* 放電容量を表1に示す。また2サイクル目と20サイクル目の充放電電位カーブによる充放電特性とサイクル特性を図1に示した。

【0029】【例2～5（実施例）】例1と同様にし、下記に示す非晶質化合物を得た。なお、原料の混合比としては原子比で、例1では $\text{Sn}:\text{P}:\text{Zn}:\text{Ni}=100:106:8:2$ 、例2では $\text{Sn}:\text{P}:\text{Zn}:\text{Co}=100:106:8:2$ 、例3では $\text{Sn}:\text{P}:\text{Zn}:\text{In}=100:106:8:2$ 、例4では $\text{Sn}:\text{P}:\text{Zn}:\text{F}=100:106:8:2$ となるように混合し、 Ni 、 Co 、 In 、 F の原料としてはそれぞれ NiO 、 Co_3O_4 、 In_2O_3 、 SnF_2 を用いた。例2～5についても例1と同様にサイクル特性を測定し、表1に示した。

【0030】

例2： $\text{SnP}_{1.06}\text{Zn}_{0.08}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{4.0}$ 、

例3： $\text{SnP}_{1.06}\text{Zn}_{0.08}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{4.0}$ 、

例4： $\text{SnP}_{1.06}\text{Zn}_{0.08}\text{In}_{0.02}\text{O}_{4.0}$ 、

例5： $\text{SnP}_{1.06}\text{Zn}_{0.08}\text{F}_{0.02}\text{O}_{3.8}$ 。

【0031】【例6～9（比較例）】例1と同様にし、下記に示す非晶質化合物を得た。なお、原料の混合比としては原子比で、例6では $\text{Sn}:\text{P}=100:106$ 、例7では $\text{Sn}:\text{P}:\text{B}=10:6:4$ 、例8では $\text{Sn}:\text{P}=10:3$ 、例9では $\text{Sn}:\text{B}=10:3$ となるように混合し、 B の原料としては B_2O_3 を用いた。例6～9についても例1と同様にサイクル特性を測定し、表1に示した。

【0032】例6： $\text{SnP}_{1.06}\text{O}_{3.2}$ 、

例7： $\text{SnP}_{0.6}\text{B}_{0.4}\text{O}_{3.1}$ 、

例8： $\text{SnP}_{0.3}\text{O}_n$ 、

例9： $\text{SnB}_{0.3}\text{O}_n$ 。

ただし、例8において $1.75 \leq m \leq 2.05$ であり、例9において $1.45 \leq n \leq 1.75$ である。

【0033】本発明における Sn 、 Zn 、及び P を含む複合酸化物は、正極活物質として使用した場合、放電容量が大きく、また充放電サイクル試験後の容量の維持率が高い。したがって、これらの複合酸化物を負極活物質として使用した場合でも放電容量が大きく、充放電サイクル特性に優れた二次電池が得られる。

【0034】

【表1】

	放電容量 (mAh)		
	2サイクル後	20サイクル後	100サイクル後
例1	7.30	6.99	6.35
例2	7.25	7.00	6.40
例3	7.22	7.01	6.42
例4	7.15	7.00	6.50
例5	7.22	6.89	6.20
例6	7.15	6.71	5.25
例7	6.00	5.35	4.99
例8	6.86	6.54	5.00
例9	6.95	6.62	5.15

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、放電容量が大きく、良好なサイクル特性を有する非水電解液二次電池が提供できる。

* 【図面の簡単な説明】

【図1】例1における2サイクル目と20サイクル目の充放電特性のグラフ。

*

20

【図1】

充放電電位

